

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

10/506533

PCT/JP03/02645

REC'D JPTO 03 SEP 2004

31.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 5月 8日

出願番号

Application Number:

特願2002-133171

[ST.10/C]:

[JP2002-133171]

出願人

Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

PCT

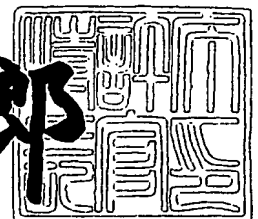
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033884

【書類名】 特許願  
【整理番号】 22820B582  
【提出日】 平成14年 5月 8日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G09F 9/37  
【発明の名称】 静電表示装置  
【請求項の数】 14

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都羽村市神明台 3 - 5 - 2 8

【氏名】 増田 善友

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区宮内 3 - 2 1 - 3 3 - 3 0 4

【氏名】 高木 光治

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 5 - 5

【氏名】 村田 和也

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 5 - 5

【氏名】 北野 創

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都東大和市桜が丘 2 - 2 2 3 - 1

【氏名】 薬師寺 学

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 5 - 5

【氏名】 二瓶 則夫

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方が透明な対向する基板間に多孔性スペーサーを配置し、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させることを特徴とする静電表示装置。

【請求項 2】 多孔性スペーサーの外周部にホットメルト接着剤を付与したものである請求項 1 に記載の静電表示装置。

【請求項 3】 透明基板有する表示側の多孔性スペーサーの開口率が 50～95%である請求項 1 または請求項 2 に記載の静電表示装置。

【請求項 4】 多孔性スペーサーの孔径が表示側と非表示側とで異なり、

$$(\text{表示側の孔の径}) / (\text{非表示側の孔の径}) > 1.1$$

である請求項 1～3 のいずれかに記載の静電表示装置。

【請求項 5】 粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の 2 倍以上である請求項 1～4 のいずれかに記載の静電表示装置。

【請求項 6】 粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものである請求項 1～5 のいずれかに記載の静電表示装置。

$$V_{10} / V_5 > 0.8$$

なお、 $V_5$  は最大浮遊時から 5 分後の粉流体の見かけ体積 ( $\text{cm}^3$ )、 $V_{10}$  は最大浮遊時から 10 分後の粉流体の見かけ体積 ( $\text{cm}^3$ ) を示す。

【請求項 7】 粉流体の平均粒径  $d(0.5)$  が  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$  である請求項 1～6 のいずれかに記載の静電表示装置。

【請求項 8】 下記式で表される粉流体の粒径分布 Span が 5 以下である請求項 1～7 のいずれかに記載の静電表示装置。

$$\text{粒径分布 Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

(但し、 $d(0.5)$  は粉流体の 50% がこれより大きく、50% がこれより小さいという粒径を  $\mu\text{m}$  で表した数値、 $d(0.1)$  はこれ以下の粉流体の比率が 10% である粒径を  $\mu\text{m}$  で表した数値、 $d(0.9)$  はこれ以下の粉流体が 90% である粒径

を  $\mu\text{m}$  で表した数値を示す。)

【請求項 9】 下記式で表される粉流体の溶剤不溶率が 50% 以上である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の静電表示装置。

$$\text{溶剤不溶率 (\%)} = (B / A) \times 100$$

(ただし、A は粉流体の溶剤浸漬前重量を示し、B は良溶媒中に粉流体を 25℃ で 24 時間浸漬後の重量を示す)

【請求項 10】 粉流体が、平均粒子径 20 ～ 100 nm の無機微粒子が表面に固着した物質である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の静電表示装置。

【請求項 11】 粉流体が、2 種以上の無機微粒子が表面に固着した物質である請求項 10 に記載の静電表示装置。

【請求項 12】 無機微粒子がシリコンオイルで処理されたものである請求項 10 又は請求項 11 に記載の静電表示装置。

【請求項 13】 基板間に粉流体を静電塗装装置により封入したものである請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の静電表示装置。

【請求項 14】 対向する基板間の空隙が、25℃における相対湿度が 60% RH 以下の気体で満たされている請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の静電表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は、静電気を利用して画像を繰り返し表示、消去できる静電表示装置に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

液晶 (LCD) に代わる画像表示装置として、電気泳動方式、エレクトロクロミック方式、サーマル方式、2 色粒子回転方式などの技術を用いた画像表示装置 (ディスプレイ) が提案されている。

これらの画像表示装置は、LCD に比べて、通常の印刷物に近い広い視野角が得られる、消費電力が小さい、メモリー機能を有している等のメリットから、次

世代の安価な表示装置として考えられ、携帯端末用表示、電子ペーパー等への展開が期待されている。

#### 【0003】

最近、分散粒子と着色溶液からなる分散液をマイクロカプセル化し、これを対向する基板間に配置する電気泳動方式が提案されている。しかしながら、電気泳動方式では、低比重の溶液中に酸化チタンなどの高比重の粒子を分散させているために、沈降しやすく、分散状態の安定性維持が難しく、また、色をつけるために溶液に染料等を添加しているために長期保存性に難があり、画像繰り返し安定性に欠けるという問題を抱えている。マイクロカプセル化にしても、セルサイズをマイクロカプセルレベルにし、見かけ上、このような欠点が現れ難くしているだけで、本質的な問題は何ら解決されていない。

#### 【0004】

以上のような溶液中での挙動を利用した電気泳動方式に対し、溶液を使わず、導電性粒子と電荷輸送層を基板の一部に組み入れた方式も提案されている。例えば、特開平2001-34198号および特開平2001-215902号には、粒子と基板から成る気体中での粒子挙動を利用した方式が示されており、この方式は、溶液を全く用いないために、電気泳動方式で問題となっていた粒子の沈降、凝集等の問題が解決される。

しかしながら、この粒子と基板から成る気体中での粒子挙動を利用した方式では、駆動電圧が大幅に増大し、電気泳動方式が数十ボルト程度で粒子を移動可能であったのに対し、数百ボルト以上でないと粒子を移動できないという新たな問題を生じる。また、帯電極性の異なる複数粒子を用いた場合には、それら複数粒子が電氣的にお互いに引き合ってしまうために、繰り返し表示と共に凝集が発生し、耐久性の点でも新たな問題を生じる。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑みて鋭意検討されたものであり、液体の特徴である流動性と、固体の特徴である一定の外形保持性とを兼ね備えた新規状態物質：粉流体を用い、安価な、かつ、耐久性向上と駆動電圧低減の両立を達成した静電表示

装置を提供することを目的とするものである。

# 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、対向する基板とクーロン力などにより移動する物質から構成される表示装置において、そのクーロン力などにより移動する新たな状態物質：粉流体を用い、その粉流体が封入される基板間に多孔性スペーサーを配置することにより、安価な、かつ、耐久性向上と駆動電圧低減の両立を達成した静電表示装置を見出し、本発明に至った。

# 【 0 0 0 7 】

即ち本発明は、以下の静電画像表示装置および方法を提供するものである。

1. 少なくとも一方が透明な対向する基板間に多孔性スペーサーを配置し、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させることを特徴とする静電表示装置。
2. 多孔性スペーサーの外周部にホットメルト接着剤を付与したものである上記1の静電表示装置。
3. 透明基板有する表示側の多孔性スペーサーの開口率が50～95%である上記1または2の静電表示装置。
4. 多孔性スペーサーの孔径が表示側と非表示側とで異なり、  

$$(\text{表示側の孔の径}) / (\text{非表示側の孔の径}) > 1.1$$
である上記1～3のいずれかの静電表示装置。
5. 粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上である上記1～4のいずれかの静電表示装置。
6. 粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものである上記1～5のいずれかの静電表示装置。

$$V_{10} / V_5 > 0.8$$

なお、 $V_5$  は最大浮遊時から5分後の粉流体の見かけ体積 ( $\text{cm}^3$ )、 $V_{10}$  は最大浮遊時から10分後の粉流体の見かけ体積 ( $\text{cm}^3$ ) を示す。

7. 粉流体の平均粒径  $d(0.5)$  が  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$  である上記1～6のいずれか

の静電表示装置。

8. 下記式で表される粉流体の粒径分布Spanが5以下である上記1～7のいずれかの静電表示装置。

$$\text{粒径分布Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

(但し、 $d(0.5)$  は粉流体の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.1)$  はこれ以下の粉流体の比率が10%である粒径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.9)$  はこれ以下の粉流体が90%である粒径を $\mu\text{m}$ で表した数値を示す。)

9. 下記式で表される粉流体の溶剤不溶率が50%以上である上記1～8のいずれかの静電表示装置。

$$\text{溶剤不溶率}(\%) = (B/A) \times 100$$

(ただし、Aは粉流体の溶剤浸漬前重量を示し、Bは良溶媒中に粉流体を25℃で24時間浸漬後の重量を示す)

10. 粉流体が、平均粒子径20～100nmの無機微粒子が表面に固着した物質である上記1～9のいずれかの静電表示装置。

11. 粉流体が、2種以上の無機微粒子が表面に固着した物質である上記10の静電表示装置。

12. 無機微粒子がシリコンオイルで処理されたものである上記10又は11の静電表示装置。

13. 基板間に粉流体を静電塗装装置により封入したものである上記1～12のいずれかの静電表示装置。

14. 対向する基板間の空隙が、25℃における相対湿度が60%RH以下の気体で満たされている上記1～13のいずれかの静電表示装置。

【0008】

【発明の実施の形態】

静電気を活用した表示方法では、対向する基板間に粒子を封入した表示装置に何らかの手段で基板表面に電荷が付与される。正に帯電した基板部位に向かっては負に帯電した粒子がクーロン力などにより引き寄せられ、また負に帯電した基板部位に向かっては正に帯電した粒子がクーロン力などにより引き寄せられ、そ



れら粒子が対向する基板間を往復移動することにより、画像表示がなされる。

従って、基板間に封入する粒子は、繰り返し時あるいは保存時の安定性を維持できるように移動し、かつ、ディスプレイとしては低電圧で駆動できるように、表示装置を設計する必要がある。

#### 【 0 0 0 9 】

ところが、従来の表示装置では、繰り返し時あるいは保存時の安定性を実現しようとする、それを阻害する主要因である溶液を全く用いない、粒子と基板を基本構成要素とする、いわゆるトナー方式に代表される乾式タイプの静電表示を選択し、逆に、駆動電圧の低減化を実現しようとする、溶液中での電気泳動を利用した、粒子と基板と粒子が泳動する十分な溶液を基本構成要素とする、いわゆる湿式タイプの静電表示を選択せざるを得なかった。

すなわち、沈降、凝集を避けた繰り返し時、保存時の安定性向上化と、駆動電圧の低減化とは二律背反し、両立は困難であった。

本発明では、全く新たな状態物質である粉流体をクーロン力などにより移動する表示媒体として利用し、かつ、対向する基板間に多孔性スペーサーを配置することにより、先に述べた繰り返し時、保存時の安定性向上と、低電圧駆動と更には高応答速度を両立した、全く新しい表示装置を見出すに至った。

#### 【 0 0 1 0 】

本発明における「粉流体」は、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。

例えば、液晶は液体と固体の中間的な相と定義とされ、液体の特徴である流動性と固体の特徴である異方性（光学的性質）を有するものである（平凡社：大百科事典）。一方、粒子の定義は、無視できるほどの大きさであっても有限の質量をもった物体であり、重力の影響を受けるとされている（丸善：物理学辞典）。

ここで、粒子でも、気固流動層体、液固流動体という特殊状態があり、粒子に底板から気体を流すと、粒子には気体の速度に対応して上向きの力が作用し、この力が重力とつりあう際に、流体のように容易に流動できる状態になるものを気固流動体と呼び、同じく、液体により流動化させた状態を液固流動体と呼ぶとされている（平凡社：大百科事典）。このように気固流動層体や液固流動体は、気

体や液体の流れを利用した状態である。

本発明では、このような気体の力も、液体の力も借りずに、自ら流動性を示す状態の物質を、特異的に作り出せることが判明し、これを粉流体と定義した。

#### 【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明における粉流体は、液晶（液体と固体の中間相）の定義と同様に、粒子と液体の両特性を兼ね備えた中間的な状態で、先に述べた粒子の特徴である重力の影響を極めて受け難く、高流動性を示す特異な状態を示す物質である。このような物質はエアロゾル状態、すなわち気体中に固体状もしくは液体状の物質が分散質として比較的安定に浮遊する分散系で得ることができ、本発明の静電表示装置で固体状物質を分散質とするものである。

本発明の静電表示装置は、少なくとも一方が透明な対向する基板間に、気体中に固体粒子が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入するものであり、このような粉流体は、低電圧のクーロン力などにより容易に安定して移動させることができる。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の静電表示装置における画像表示は、図 1 に示すように 2 種以上の色の異なる粉流体を基板と垂直方向に移動させる表示方式と、図 2 に示すように 1 種の色の粉流体を基板と平行方向に移動させる表示方式のいずれへも適用できるが、安定性の上から、前者の方式が好ましい。

図 3 は本発明の静電表示装置の構造例を示す説明図である。すなわち、本発明の静電表示装置は、対向する基板 1、基板 2 と、多孔性スペーサー 3 および粉流体 4 により形成される。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の静電表示装置において、基板 1、基板 2 の少なくとも一方は装置外側から粉流体の色が確認できる透明基板であり、可視光の透過率が高くかつ耐熱性の良い材料が好適である。

静電表示装置としての可撓性の有無は用途により適宜選択され、例えば、電子ペーパー等の用途には可撓性のある材料、携帯電話、PDA、ノートパソコン類の携帯機器表示等の用途には可撓性のない材料が好適である。

## 【 0 0 1 4 】

基板材料を例示すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリエチレン、ポリカーボネイトなどのポリマーシートや、ガラス、石英などの無機シートが挙げられる。

基板の厚みは、 $2 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好適であり、薄すぎると、強度、基板間の間隔均一性を保ちにくくなり、厚すぎると、表示機能としての鮮明さ、コントラストの低下が発生し、特に、電子ペーパー用途の場合にはフレキシビリティに欠ける。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の静電表示装置では、基板に電極を設けない場合と、電極を設ける場合がある。

電極を設けない場合は、基板外部表面に静電潜像を与え、その静電潜像に応じて発生する電界にて、所定の帯電した色のついた粒子を基板に引き寄せあるいは反発させることにより、静電潜像に対応して配列した粒子を透明な基板を通して表示装置外側から視認する。なお、この静電潜像の形成は、電子写真感光体を用い通常の電子写真システムで行われる静電潜像を基板上に転写形成する方法や、イオンフローにより静電潜像を直接形成する等の方法がある。

## 【 0 0 1 6 】

電極を設ける場合の表示方法は、電極部位への外部電圧入力により、基板上の各電極位置に生じた電界により、所定の帯電した色の粒子が引き寄せあるいは反発させることにより、静電潜像に対応して配列した粉流体を透明な基板を通して表示装置外側から視認する。

この際の電極は、透明かつパターン形成可能である導電性材料で形成され、例示すると、酸化インジウム、アルミニウムなどの金属類、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子類が挙げられ、真空蒸着、塗布などの形成手法が例示できる。なお、電極厚みは、導電性が確保でき光透過性に支障なければ良く、 $5 \sim 5000 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \text{ nm}$ が好適である。この場合の外部電圧入力は、直流あるいは交流を重ねても良い。

## 【 0 0 1 7 】

本発明の静電表示装置では、対向する基板間に多孔性スペーサーを配置し、その孔に粉流体を封入する。

ここで、多孔性スペーサーとは、シートに多数の孔を開けたものである。多孔性スペーサーの材質は、弾性を備えている方がよく、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエチレン、シリコーン、天然ゴム、合成ゴムなどが挙げられる。また、孔の作製は、打ち抜きなどの機械的作製、感光性シートからのエッチング処理などの化学的作製、レーザーによる光学的作製が例示される。

#### 【0018】

ここで肝要なのは、表示側の孔の径と非表示側の孔の径を異ならせることであり、その程度は、 $(\text{表示側の孔の径}) / (\text{非表示側の孔の径})$  を 1.1 より大きく、好ましくは 1.2 ～ 3 とすることが好ましい。このような範囲に調整することにより、耐久性が向上し、かつ、孔の作製が安定して行なうことができる。なお、耐久性が向上する理由は定かではないが、次のように推定される。つまり、孔の断面に傾斜が付与されるために、逆極性の粉流体が凝集したとしても、繰り返し移動の際にそれら粉流体が孔の断面（側面）に衝突し、特に凝集しかかっていた逆極性の粉粒体がばらけて、耐久性が向上するものと思われる。

#### 【0019】

多孔性スペーサーの厚みは、5 ～ 500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 5 ～ 100  $\mu\text{m}$  とするのが適当である。この範囲にすることにより、低電圧化という性能面とスペーサー配置性という装置生産面のメリットが両立できる。

また、多孔性スペーサーの外周部にホットメルト接着剤を付与することが好ましく、これにより、より一層の生産面でのメリットが生じる。

更には、多孔性スペーサーの表示側の開口率は 40 ～ 95 %、好ましくは 50 ～ 85 % が適当である。この範囲より小さい場合には、実際の表示面積が少なくなり、また、この範囲より大きい場合には、表示面積は多くなるもののスペーサーそのものの強度が不足し、精度の良い基板間の間隔を保持し難くなる。

#### 【0020】

次に粉流体について述べる。

粉流体とは、先に述べたように、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性

を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。

この粉流体は、特にエアロゾル状態とすることができ、本発明の静電表示装置では、気体中に固体状の物質が分散質として比較的安定に浮遊する状態で用いられる。

#### 【 0 0 2 1 】

エアロゾル状態の範囲は、粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上であることが好ましく、更に好ましくは2.5倍以上、特に好ましくは3倍以上である。上限は特に限定されないが、1.2倍以下であることが好ましい。

粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍がより小さいと表示上の制御が難しくなり、また、1.2倍より大きいと粉流体を装置内に封入する際に舞い過ぎてしまうなどの取り扱い上の不便が生じる。

なお、最大浮遊時の見かけ体積は次のようにして測定される。すなわち、粉流体が透過して見える密閉容器に粉流体を入れ、容器自体を振動或いは落下させて、最大浮遊状態を作り、その時の容器外側から測定する。具体的には、直径（内径）6 cm、高さ10 cmのプラスチック蓋付き容器に、未浮遊時の粉流体として1/5の体積相当の粉流体を入れ、振とう機に容器をセットし、6 cmの距離を3往復／secで3時間振とうさせる。振とう停止直後の見かけ体積を最大浮遊時の見かけ体積とする。

#### 【 0 0 2 2 】

また、本発明の静電表示装置は、粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものが好ましい。

$$V_{10}/V_5 > 0.8$$

$V_5$  は最大浮遊時から5分後の見かけ体積（ $\text{cm}^3$ ）、 $V_{10}$  は最大浮遊時から10分後の見かけ体積（ $\text{cm}^3$ ）を示す。

なお、本発明の静電表示装置は、粉流体の見かけ体積の時間変化（ $V_{10}/V_5$ ）が0.85よりも大きいものが更に好ましく、0.9よりも大きいものが特に好ましい。 $V_{10}/V_5$  が0.8以下の場合は、通常のいわゆる粒子を用いた場合と同様となり、本発明のような高速応答、耐久性の効果が確保できなくなる。

#### 【 0 0 2 3 】

また、粉流体を構成する物質の平均粒径 ( $d(0.5)$ ) は、好ましくは  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは  $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $0.9 \sim 8 \mu\text{m}$  である。 $0.1 \mu\text{m}$  より小さいと表示上の制御が難しくなり、 $20 \mu\text{m}$  より大きいと、表示はできるものの隠蔽率が下がり装置の薄型化が困難となる。

なお、粉流体を構成する物質の平均粒径 ( $d(0.5)$ ) は、次の粒径分布Spanにおける  $d(0.5)$  と同様である。

#### 【 0 0 2 4 】

粉流体を構成する物質は、下記式に示される粒径分布Spanが5未満であることが好ましく、更には好ましく3未満である。

$$\text{粒径分布Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

ここで、 $d(0.5)$  は粉流体を構成する物質の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒径を  $\mu\text{m}$  で表した数値、 $d(0.1)$  はこれ以下の粉流体の比率が10%である粒径を  $\mu\text{m}$  で表した数値、 $d(0.9)$  はこれ以下の粉流体が90%である粒径を  $\mu\text{m}$  で表した数値である。

粉流体を構成する物質の粒径分布Spanを5以下とすることにより、サイズが揃い、均一な粉流体移動が可能となる。

なお、以上の粒径分布及び粒径は、レーザー回折／散乱法などから求めることができる。測定対象となる粉流体にレーザー光を照射すると空間的に回折／散乱光の光強度分布パターンが生じ、この光強度パターンは粒径と対応関係があることから、粒径及び粒径分布が測定できる。

この粒径及び粒径分布は、体積基準分布から得られる。具体的には、Mastersizer2000 (Malvern Instruments Ltd.) 測定機を用いて、窒素気流中に粒子を投入し、付属の解析ソフト (Mail理論を用いた体積基準分布を基本としたソフト) にて、測定を行なうことができる。

#### 【 0 0 2 5 】

粉流体の作成は、必要な樹脂、帯電制御剤、着色剤、その他添加剤を混練り粉砕しても、モノマーから重合しても、既存の粒子を樹脂、帯電制御剤、着色剤、その他添加剤でコーティングしても良い。

粉流体を構成する樹脂、帯電制御剤、着色剤、その他添加剤を例示する。

樹脂の例としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂などが挙げられ、2種以上混合することもでき、特に、基板との付着力を制御する上から、アクリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂が好適である。

#### 【 0 0 2 6 】

帯電制御剤の例としては、正電荷付与の場合には、4級アンモニウム塩系化合物、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、イミダゾール誘導体などが挙げられ、負電荷付与の場合には、含金属アゾ染料、サリチル酸金属錯体、ニトロイミダゾール誘導体などが挙げられる。

着色剤の例としては、塩基性、酸性などの染料が挙げられ、ニグロシン、メチレンブルー、キノリンイエロー、ローズベンガルなどが例示される。

無機系添加剤の例としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、鉛白、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナホワイト、カドニウムイエロー、カドニウムレッド、カドニウムオレンジ、チタンイエロー、紺青、群青、コバルトブルー、コバルトグリーン、コバルトバイオレット、酸化鉄、カーボンブラック、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅粉、アルミニウム粉などが挙げられる。

#### 【 0 0 2 7 】

しかしながら、このような材料を工夫無く混練り、コーティングなどを施しても、エアロゾル状態を示す粉流体を作製することはできない。エアロゾル状態を示す粉流体の決まった製法は定かではないが、例示すると次のようになる。

まず、粉流体を構成する物質の表面に、平均粒径が20～100nm、好ましくは20～80nmの無機微粒子を固着させることが好ましい。また、その無機微粒子が2種以上の微粒子から成ることが好ましく、更にはそれらの無機微粒子がシリコーンオイルで処理されていることが好ましい。

ここで、無機微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅等が挙げられる。

この無機微粒子を固着させる方法が重要であり、例えば、ハイブリダイザー（奈良機械製）やメカノフュージョン（ホソカワミクロン製）などを用いて、ある限定された条件下（例えば処理時間）で、エアロゾル状態を示す粉流体を作製することができる。

#### 【 0 0 2 8 】

ここで繰り返し耐久性を更に向上させるためには、粉流体を構成する樹脂の安定性、特に、吸水率と溶剤不溶率を管理することが効果的である。

基板間に封入する粉流体を構成する樹脂の吸水率は、3重量%以下、特に2重量%以下とすることが好ましい。なお、吸水率の測定は、ASTM-D570に準じて行い、測定条件は23℃で24時間とする。

粉流体を構成する樹脂の溶剤不溶率に関しては、下記関係式で表される粉流体の溶剤不溶率を50%以上、特に70%以上とすることが好ましい。

$$\text{溶剤不溶率 (\%)} = (B / A) \times 100$$

（但し、Aは樹脂の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に樹脂を25℃で24時間浸漬した後の重量を示す）

この溶剤不溶率が50%未満では、長期保存時に粒子表面にブリードが発生し、粉流体との付着力に影響を及ぼし粉流体の移動の妨げとなり、画像表示耐久性に支障をきたす場合がある。

なお、溶剤不溶率を測定する際の用の溶剤（良溶媒）としては、フッ素樹脂ではメチルエチルケトン等、ポリアミド樹脂ではメタノール等、アクリルウレタン樹脂ではメチルエチルケトン、トルエン等、メラミン樹脂ではアセトン、イソブパノール等、シリコーン樹脂ではトルエン等が好ましい。

#### 【 0 0 2 9 】

また、粉流体の充填量については、粉流体の占有体積が、対向する基板間の空隙部分の5～85%、好ましくは10～65%、更に好ましくは15～55%になるように調整することが好ましい。

粉流体がエアロゾル状態を示すために、表示装置内への封入は通常の方法では困難であり、静電塗装機を用いて、強制的に基板に粉流体を付着させることが、取り扱いの上で、好適である。この場合は、片方の基板にのみ、あるいは、両方



の基板に付着させて合わせるのいずれの方法でも良い。

#### 【0030】

更に、本発明においては基板間の粉流体を取り巻く空隙部分の気体の管理が重要であり、表示安定性向上に寄与する。具体的には、空隙部分の気体の湿度について、25℃における相対湿度を60%RH以下、好ましくは50%RH以下、更に好ましくは35%RH以下とすることが重要である。

以上の空隙部分とは、図3において、対向する基板1、基板2に挟まれる部分から、多孔性スペーサー3および粉流体4の占有部分と、装置シール部分を除いた、いわゆる粉流体が接する気体部分を指すものとする。

#### 【0031】

空隙部分の気体は、先に述べた湿度領域であれば、その種類は問わないが、乾燥空気、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが好適である。

この気体は、その湿度が保持されるように装置に封入することが必要であり、例えば、粉流体、基板などを所定湿度環境下にて組み立て、更に、外からの湿度侵入を防ぐシール材、シール方法を施すことが肝要である。

#### 【0032】

本発明の静電表示装置は、ノートパソコン、PDA、携帯電話などのモバイル機器の表示部、電子ブック、電子新聞などの電子ペーパー、看板、ポスター、黒板などの掲示板、コピー機、プリンター用紙代替のリライタブルペーパー、電卓、家電製品の表示部、ポイントカードなどのカード表示部などに用いられる。

#### 【0033】

##### 【実施例】

次に実施例および比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における粉流体の物性および表示装置の機能について、下記の基準に従い、評価を行った。

#### 【0034】

##### (1) 粉流体の平均粒径及び粒径分布Span

Mastersizer2000(Malvern instruments Ltd.)測定機に各粒子を投入し、付属の

ソフト（体積基準分布を基に粒径分布、粒径を算出するソフト）を用いて、下記値を求めた。

$$\text{粒径分布Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

（但し、 $d(0.5)$  は粉流体の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.1)$  はこれ以下の粉流体の比率が10%である粒径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.9)$  はこれ以下の粉流体が90%である粒径を $\mu\text{m}$ で表した数値である。）

平均粒径（ $\mu\text{m}$ ）：上記の $d(0.5)$  である。

【0035】

（2）粉流体の最大浮遊時の見かけ体積／未浮遊時の見かけ体積の比率（ $V_{\text{max}} / V_0$ ）

本文に記載した方法により測定した。

（3）粉流体の見かけ体積の時間変化（ $V_{10} / V_5$ ）

本文に記載した方法により最大浮遊時から5分後の見かけ体積 $V_5$ （ $\text{cm}^3$ ）および最大浮遊時から10分後の見かけ体積 $V_{10}$ （ $\text{cm}^3$ ）を測定した。

（4）粉流体の溶剤不溶率

粉流体をメチルエチルケトン溶媒中に25℃で24時間浸漬し、100℃で5時間乾燥した後の重量を測定した。浸漬前後の重量変化より、次の式に従って溶剤不溶率を測定した。

$$\text{溶剤不溶率}(\%) = (B / A) \times 100$$

（ただし、Aは粉流体の溶剤浸漬前重量を示し、Bはメチルエチルケトン溶媒中に粉流体を25℃で24時間浸漬後の重量を示す）

【0036】

（5）表示装置の表示機能の評価

作成した表示装置に、印加する電圧を上げ、粉流体が移動して表示が可能となる電圧を最低駆動電圧として測定した。具体例を示すと、図9のように閾値となる電圧を最低駆動電圧とした。

次に、その最低駆動電圧+10Vの電圧を印加し、極性を反転させることにより、黒色～白色の表示を繰り返した。

表示機能の評価は、コントラスト比について、初期および20000回繰り返し後、更に5日放置後を反射画像濃度計を用いて測定した。ここで、コントラスト比とは、 $\text{コントラスト比} = \text{黒色表示時反射濃度} / \text{白色表示時反射濃度}$ とした。なお、参考までに、初期対比のコントラスト比を保持率とした。

特に、耐久性評価の1つとして、コロニー（凝集）発生の有無を評価した。これは、電圧印加と共に作動する表示以外に、 $500\ \mu\text{m}$ 以上の電圧印加に応答しないコロニー（凝集）の発生有無を目視（サイズ測定）により評価した。

また、応答速度は、フォトマルを用いて出力値の変化から求めた。

【0037】

#### 実施例1

##### （粉流体の作製）

次に2種類の粉流体（粉流体X、粉流体Y）を作製した。

粉流体Xは、まず、メチルメタクリレートモノマー、 $\text{TiO}_2$ （20phr）、荷電制御剤ボントロンE89（オリエント化学製、5phr）、開始剤AIBN（0.4phr）を用いて懸濁重合した後、分級装置にて粒径を揃えた。次にハイブリダイザー装置（奈良機械製）を用いて、これらの粒子に外添剤A（シリカH2000/4、ワッカー社製）と外添剤B（シリカSS20、日本シリカ製）を投入し、4000回転で6分間処理し、外添剤を重合した粒子表面に固定化し、粉流体になるように調整した。

粉流体Yは、まず、スチレンモノマー、アゾ系化合物（5phr）、荷電制御剤ボントロンN07（オリエント化学製、5phr）、開始剤AIBN（0.4phr）を用いて懸濁重合した後、分級装置にて粒子径を揃えた。次に、ハイブリダイザー装置（奈良機械製）を用いて、これらの粒子に外添剤A（シリカH2050、ワッカー社製）と外添剤B（シリカSS20、日本シリカ製）を投入し、4000回転で6分間処理し、外添剤を重合した粒子表面に固定化し、粉流体になるように調整した。

粉流体X及び粉流体Yの物性、すなわち前述の（1）粉流体の平均粒径及び粒径分布Span、（2）粉流体の最大浮遊時の見かけ体積／未浮遊時の見かけ体積の比率、（3）粉流体の見かけ体積の時間変化（ $V_{10}/V_5$ ）および（4）粉流体

の溶剤不溶率を第 1 表に示す。

#### 【 0 0 3 8 】

##### (表示装置の作製)

まず、多孔性スペーサーを準備した。厚さ 2 0 0  $\mu$  m のポリウレタンシートを準備し、表示側の孔の径が 6 m m、非表示側の孔の径が 5 m m になるように、また、開口率が 8 0 % になるように機械的なパンチングにより孔を開け、多孔性シートを作製した。なお、多孔性シートの周辺部にはホットメルト接着剤を付与した。

約 5 0 0 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けたガラス基板上に、先の多孔性スペーサーを置き、ホットメルト接着剤が溶融するように加熱した圧着機により多孔性スペーサーを圧接し、多孔性スペーサーをガラス基板に接合した。

次に、静電塗装機を用いて、先の多孔性スペーサー／ガラス基板上に、粉流体 X を仮付着させ、続いて粉流体 Y を仮付着させ、更に多孔性スペーサーの孔以外の付着した粉流体を掻き落とし、もう一方の酸化インジウム電極を設けたガラス基板をのせ、両ガラス基板を合わせ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着し、粉流体を封入した表示装置を作製した。

粉流体 X と粉流体 Y の混合率は同重量づつとし、それら粉流体のガラス基板間への充填率は 6 0 容量 % となるように調整した。ここで、空隙を埋める気体は、相対湿度 3 5 % R H の空気とした。

得られた表示装置の表示機能の評価結果を第 1 表に示す。

#### 【 0 0 3 9 】

##### 実施例 2

実施例 1 において、粉流体 X 及び粉流体 Y の開始剤 A I B N の添加量を 0 . 1 p h r と変更した以外は同様にして表示装置を作成した。

得られた粉流体 X 及び粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を第 1 表に示す。開始剤 A I B N の添加量を減少したので、溶剤不溶率が低下し、放置安定性がやや悪化した。

#### 【 0 0 4 0 】

##### 実施例 3

実施例 1 において、粉流体 X 及び粉流体 Y の作製時に懸濁重合後の分級を行わなかった以外は同様にして表示装置を作成した。

得られた粉流体 X 及び粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を第 1 表に示す。分級を行わないので粒径分布 Span が大きくなり、耐久性がやや悪化した。

【 0 0 4 1 】

#### 実施例 4

実施例 1 において、基板間の粉流体を取り巻く空隙部分の空気の湿度を 8 0 % RH とした以外は同様にして表示装置を作成した。得られた粉流体 X 及び粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を第 1 表に示す。空隙部分の空気の湿度が高いので、耐久性がやや悪化した。

【 0 0 4 2 】

#### 実施例 5

実施例 1 において、ハイブリダイザーの処理条件を 4 0 0 0 回転、2 分間へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作成した。得られた粉流体 X 及び粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を第 1 表に示す。ハイブリダイザーの処理条件を変更したので、粉流体の状態が悪化し、駆動電圧、耐久性および応答速度が悪化した。

【 0 0 4 3 】

#### 実施例 6

実施例 1 において、ハイブリダイザーの処理条件を 4 0 0 0 回転、2 5 分間へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。得られた粉流体 X 及び粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を第 2 表に示す。ハイブリダイザーの処理条件を変更したので、粉流体の状態が悪化し、駆動電圧、耐久性および応答速度が悪化した。

【 0 0 4 4 】

#### 実施例 7

実施例 1 において、多孔性スペーサーの孔径に関して、表示側の孔の径と非表示側の孔の径を同一の 6 mm にした以外は同様にして、表示装置を作製した。粉

流体X及び粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を第2表に示す。表示側の孔の径と非表示側の孔の径を同一にしたので応答速度がやや悪化した。

【0045】

#### 比較例1

実施例1において多孔性スパーサーを用いなかった以外は同様にして、表示装置を作製した。粉流体X及び粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を第2表に示す。この結果、粉流体のコロニー（凝集）が発生するようになり、耐久性が悪化した。

【0046】

#### 比較例2

実施例1において、多孔性スパーサーを用いず、更に粉流体を用いず市販電子写真用トナーを用いた以外は同様にして、表示装置を作製した。粉流体X及び粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を第2表に示す。この結果、粉流体の状態が悪化し、駆動電圧が高くなり、耐久性が悪化し、応答速度が遅くなった。

【0047】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
粉流体X (粉流体の材料)					
主材料	MAAモノマー TiO <sub>2</sub>	MAAモノマー TiO <sub>2</sub>	MAAモノマー TiO <sub>2</sub>	MAAモノマー TiO <sub>2</sub>	MAAモノマー TiO <sub>2</sub>
開始剤(phr)	AIBN(0.4)	AIBN(0.1)	AIBN(0.4)	AIBN(0.4)	AIBN(0.4)
荷電制御剤	ボントロン89	ボントロン89	ボントロン89	ボントロン89	ボントロン89
外添剤A 材料	シカH2000	シカH2000	シカH2000	シカH2000	シカH2000
径(nm)	20	20	20	20	20
外添剤B 材料	シカSS20	シカSS20	シカSS20	シカSS20	シカSS20
径(nm)	25	25	25	25	25
外添剤付着条件 ハイブリタイザー時間(min)	6	6	6	6	2
(粉流体の物性)					
粒径 (μm)	3.2	4.2	4.0	3.2	4.8
粒径分布Span	1.5	1.7	5.2	1.5	2.3
$V_{max}/V_0$	3.2	2.7	2	3.2	1.8
$V_{10}/V_5$	0.90	0.88	0.80	0.90	0.70
溶剤不溶率 (%)	92	48	91	92	91
粉流体Y (粉流体の材料)					
主材料	スチレンモノマー アゾ系化合物	スチレンモノマー アゾ系化合物	スチレンモノマー アゾ系化合物	スチレンモノマー アゾ系化合物	スチレンモノマー アゾ系化合物
開始剤(phr)	AIBN(0.4)	AIBN(0.1)	AIBN(0.4)	AIBN(0.4)	AIBN(0.4)
荷電制御剤	ボントロン07	ボントロン07	ボントロン07	ボントロン07	ボントロン07
外添剤A 材料	シカH2050	シカH2050	シカH2050	シカH2050	シカH2050
径(nm)	20	20	20	20	20
外添剤B 材料	シカSS20	シカSS20	シカSS20	シカSS20	シカSS20
径(nm)	25	25	25	25	25
外添剤付着条件 ハイブリタイザー時間(min)	6	6	6	6	2
(粉流体の物性)					
粒径 (μm)	3.3	4.1	4.2	3.3	4.7
粒径分布Span	1.6	1.8	5.2	1.6	2.2
$V_{max}/V_0$	3.0	2.6	2.1	3.1	1.9
$V_{10}/V_5$	0.91	0.88	0.88	0.91	0.70
溶剤不溶率 (%)	92	49	91	92	92
空隙気体の相対湿度(%)	35	35	35	80	35
スパーサー開口率(%)	80	80	80	80	80
孔径比(表示側/非表示側)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
(表示機能の評価)					
最低駆動電圧(V)	21	25	43	37	90
初期コントラスト比	8.9	8.9	8.7	8.5	8.5
10000回後					
コントラスト比	8.18	7.83	8.00	6.89	6.46
保持率(%)	92	89	87	81	76
10000回後					
コロニー発生	なし	なし	なし	なし	やや有り
5日放置後					
コントラスト比	7.92	6.50	8.26	5.95	6.46
保持率(%)	89	73	72	70	70
応答速度(m/sec)	0.1	0.3	0.3	2.1	11

【0048】

【表 2】

第2表

	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
粉流体X (粉流体の材料)				
主材料	MAAモノマー TiO <sub>2</sub>	MAAモノマー TiO <sub>2</sub>	MAAモノマー TiO <sub>2</sub>	市販トナー(赤)
開始剤(phr)	AIBN(0.4)	AIBN(0.4)	AIBN(0.4)	
荷電制御剤	ボントロン89	ボントロン89	ボントロン89	
外添剤A 材料	シリカH2000	シリカH2000	シリカH2000	
径(nm)	20	20	20	
外添剤B 材料	シリカSS20	シリカSS20	シリカSS20	
径(nm)	25	25	25	
外添剤付着条件 ハイフリタイザー時間(min)	25	6	6	
(粉流体の物性)				
粒径 (μm)	4.8	3.2	3.2	7.2
粒径分布Span	1.7	1.5	1.5	1.8
$V_{max}/V_0$	1.7	3.2	1.3	1.2
$V_{10}/V_5$	0.7	0.90	0.90	0.68
溶剤不溶率 (%)	92	92	92	90
粉流体Y (粉流体の材料)				
主材料	スチレンモノマー アゾ系化合物	スチレンモノマー アゾ系化合物	スチレンモノマー アゾ系化合物	市販トナー(黒)
開始剤(phr)	AIBN(0.4)	AIBN(0.4)	AIBN(0.4)	
荷電制御剤	ボントロン07	ボントロン07	ボントロン07	
外添剤A 材料	シリカH2050	シリカH2050	シリカH2050	
径(nm)	20	20	20	
外添剤B 材料	シリカSS20	シリカSS20	シリカSS20	
径(nm)	25	25	25	
外添剤付着条件 ハイフリタイザー時間(min)	25	6	6	
(粉流体の物性)				
粒径 (μm)	4.9	3.3	3.3	6.9
粒径分布Span	1.8	1.6	1.6	1.8
$V_{max}/V_0$	1.9	3.1	3.1	1.2
$V_{10}/V_5$	0.70	0.91	0.91	0.70
溶剤不溶率 (%)	92	92	92	90
空隙気体の相対湿度(%)	35	35	35	35
スプレー開口率(%)	80	80		
孔径比(表示側/非表示側)	1.2	1.0		
(表示機能の評価)				
最低駆動電圧(V)	80	22	25	125
初期コントラスト比	8.7	8.9	8.8	6.4
10000回後				
コントラスト比	6.7	7.39	6.16	3.52
保持率(%)	77	83	70	47
10000回後				
コロー発生	やや有り	やや有り	有り	有り
5日放置後				
コントラスト比	4.18	7.12	4.05	3.00
保持率(%)	48	80	46	47
応答速度(m/sec)	8.1	0.2	0.2	8.9

【0049】

## 【発明の効果】

本発明では、対向する基板とクーロン力などにより移動する物質から構成される表示装置において、そのクーロン力などにより移動する新たな状態物質：粉流



体を用い、その粉流体が封入される基板間に多孔性スペーサーを配置することにより、安価な、かつ、耐久性向上と駆動電圧低減の両立を達成した静電表示装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の静電表示装置の表示方式を示す説明図である。

【図 2】

本発明の静電表示装置の表示方式を示す説明図である。

【図 3】

本発明の静電表示装置の構造を示す説明図である。

【図 4】

本発明の静電表示装置の表示機能の評価における印加電圧と反射濃度の関係を示す説明図である。

【符号の説明】

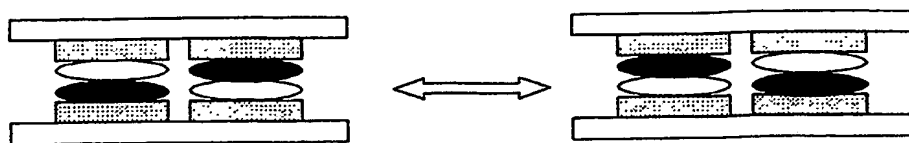
1、2：基板

3：多孔性スペーサー

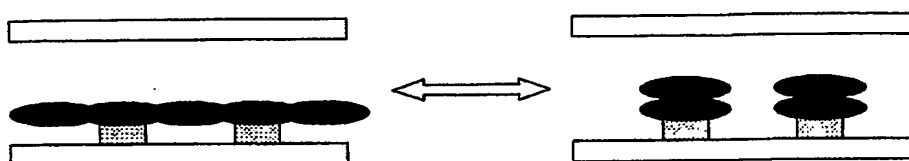
4：粉流体

【書類名】 図面

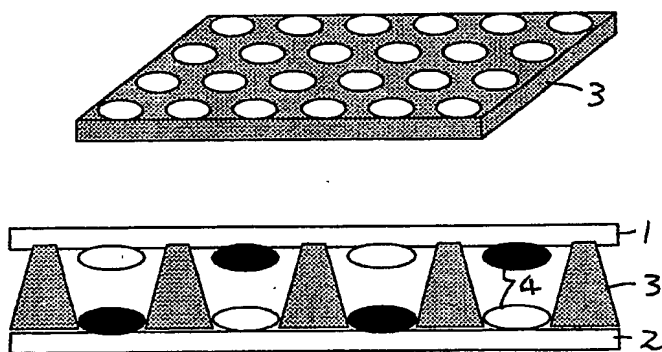
【図 1】



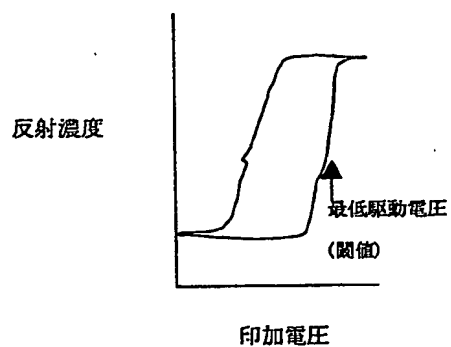
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】クーロン力などにより粒子を移動させて画像を表示する装置において、高応答速度を示し、安価な、かつ、安定性向上と駆動電圧低減の両立を達成した装置を提供する。

【解決手段】少なくとも一方が透明な対向する基板間に、多孔性スパーサーを配置し、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、クーロン力などにより粉流体を移動させる。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名	株式会社ブリヂストン